ЛИТЕРАТУРА

1. *Зорин З. М., Лашнев В. И., Сидорова М. П.* и др. Измерение потенциала и тока течения в тонком капилляре.— Коллоид. журн., 1974, т. 39, № 6, с. 1154—1161.
2. *Сидорова М. П., Ликлема Й., Фридрихсберг Д. А.* О потенциалах двойного электрического слоя в растворах потенциалопределяющих ионов— Коллоид. журн., 1976, т. 38, № 4, с. 716—720.
3. *Сидорова М. П., Фридрихсберг Д. А.* Метод определения адсорбционных потенциалов ионов на границе раздела раствор—твердая фаза.— Коллоид. журн., 1977, т. 39, № 6, с. 1108—1111.
4. *Старов В. М., Чураев Н. В.* Влияние повышенной вязкости граничных слоев воды на электрокинетические явления в капиллярах.— Коллоид. журн., 1979, т. 41, № 2, с. 197—206.
5. *Лашнев В. И., Соболев В. Д., Чураев Н. В.* Вязкость жидкостей в порах разделительных мембран.— Теорет. основы хим. технологии, 1976, т. 10, № 6, с. 926—933.
6. *Greenberg S. A., Jarnutowski R., Chang T. N.*— J. Colloid Sci., 1965, vol. 20, N 1, p. 20—25.

УДК 541.18

ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРИЗАЦИИ ТОНКОГО ДВОЙНОГО СЛОЯ НА ЭЛЕКТРООСМОС И КОЛЛЕКТИВНЫЙ ЭЛЕКТРОФОРЕЗ

Ю. Б. Борковская, Н. И. Жарких

1. Электроосмос и коллективный электрофорез [1, 2] — перспективные методы исследования двойного электрического слоя (ДЭС), образующегося на поверхности дисперсных частиц. Нахождение зависимости скорости электроосмоса и коллективного электрофореза от параметров системы в общем случае является очень трудной математической задачей. Ограничимся случаем тонкого ДЭС: $\varkappa a \gg 1$, где $\varkappa^{-1}$ — дебаевский радиус, a — радиус кривизны дисперсной частицы. Однако и в этом приближении задача остается достаточно сложной, так как требует решения системы уравнений гидродинамики и электростатики с граничными условиями на поверхностях всех дисперсных частиц.

Простое решение в приближении тонкого ДЭС и без учета поверхностной проводимости дисперсных частиц и поляризации ДЭС было получено Смолуховским (см. [3]) много лет тому назад. В приближении Смолуховского отношение скорости электрофореза U_{ef} к напряженности приложенного электрического поля E (электрофоретическая подвижность) замечательным образом оказывается не зависящим от геометрии системы, т. е. от формы, размера частиц, их расположения и объемной доли p (отношение объема частиц к объему электролита).

Однако при достаточно больших значениях поляризационного критерия $\mathrm{Rel} = 2\varkappa^{\sigma}/K \cdot a$ ($\varkappa^{\sigma}$ — поверхностная проводимость, K — проводимость электролита) учет поляризации ДЭС необхо-

дим, так как приводит к новым (даже качественным) закономерностям. В частности, появляется зависимость электрофоретической подвижности от геометрии системы.

Теория поляризации до настоящего времени была развита лишь для единичных частиц [3]. Ячеечный метод решения системы уравнений с граничными условиями на поверхностях сложной формы, использовавшийся прежде для решения чисто гидродинамических задач [4] и сформулированный в [5] для рассмотрения электрокинетических явлений, позволяет вычислить электрофоретическую подвижность для сколь угодно концентрированных дисперсий сферических или цилиндрических частиц.

Настоящая работа посвящена выводу и анализу выражений для электрофоретической подвижности систем сферических частиц и цилиндрических частиц, ориентированных поперек поля.

Скорость коллективного электрофореза равна скорости электроосмоса, взятой с обратным знаком (обе они определяются скоростью относительного движения частицы и жидкости), поэтому полученные для электрофореза формулы будут описывать и электроосмос. В зависимости от условий эксперимента наблюдается электрофорез или электроосмос. Если движению дисперсных частиц специально создаются препятствия в виде пористых перегородок или при большой объемной доле в дисперсной системе появляется структурирование [2], то наблюдается электроосмос, в противном случае — электрофорез.

Эти же формулы справедливы и для тока течения, так как ячеечный метод сформулирован на основе термодинамики необратимых процессов, а потому имеется симметрия полученных кинетических коэффициентов. Заметим, что такая же задача в дебаевском приближении для ДЭС произвольной толщины решена в [6]; мы же рассмотрим случай тонкого ДЭС, не ограничивая величины ζ-потенциала.

2. Будем говорить о безразмерной электрофоретической подвижности $\tilde{u}_{ef}$, определенной в [1] следующим образом:

$$\tilde{u}_{ef} = \frac{6\pi\eta F}{\varepsilon RT} \frac{U_{ef}}{E}, \tag{1}$$

где U_{ef} — скорость электрофореза; E — напряженность приложенного поля; остальные обозначения являются общепринятыми. Под полем будем понимать поле вне дисперсной системы E, связанное с полем внутри дисперсной системы (E_d) соотношением

$$EK = E_d K_d, \tag{2}$$

где K_d — проводимость дисперсной системы; K — проводимость электролита. Именно определенная таким образом $\tilde{u}_{ef}$ в пределе Смолуховского (Rel = 0) не зависит от объемной доли. Формулу (1) в таком случае можно переписать следующим образом:

$$\tilde{u}_{ef} = \frac{6\pi\eta F}{\varepsilon RT} \frac{U_{ef}}{E_d} \frac{K}{K_d}, \tag{3}$$

или

$$\tilde{u}_{ef} = \frac{6\pi\eta F}{\varepsilon RT} \frac{\dot{U}_{ef}}{i} K, \tag{4}$$

где i — плотность тока в электрофоретической ячейке. Как известно [3], в пределе Смолуховского $U_{ef}/i = \varepsilon\zeta/4\pi\eta K$, а, следовательно, безразмерная электрофоретическая подвижность в этом пределе

$$\tilde{u}_{ef}^{\text{см}} = {}^3/_2\tilde{\zeta}, \tag{5}$$

где $\tilde{\zeta} = F\zeta/RT$ — безразмерный электрокинетический потенциал. Отметим, что при рассмотрении электрофореза одной частицы уточнение определения E не имело значения, так как для одной частицы $p = 0$ $K_d = K$ и $E_d = E$.

В обозначениях ячеечной модели [5]

$$i = \bar{I}_2, \quad K_d = L_{22}, \quad U = -\bar{I}_1, \quad U_{ef}/E_d = -L_{12},$$

а значит,

$$\tilde{u}_{ef} = -\frac{6\pi\eta F}{\varepsilon RT} \frac{L_{12}K}{L_{22}}, \tag{6}$$

или

$$\tilde{u}_{ef} = -\frac{6\pi\eta F}{\varepsilon RT} \frac{\bar{I}_1 K}{\bar{I}_2}, \tag{7}$$

величина $U_{e0}/i = -U_{ef}/i = \bar{I}_1/\bar{I}_2$ (U_{e0} — скорость электроосмоса) называется электроосмотическим переносом P. Таким образом, электрофоретическая подвижность связана с электроосмотическим переносом постоянным коэффициентом.

3. Выражение для L_{12} получено в [7] для системы ориентированных поперек поля цилиндрических частиц. Для сферических частиц L_{12} можно получить аналогичным образом. Оба эти выражения можно записать одной формулой со множеством обозначений:

$$L_{12} = \frac{Fc_0}{\eta a}(1 - p)\left[(z^+D^+ + z^-D^-)R_3 + (D^+ - D^-)R_4\right]. \tag{8}$$

Здесь

$$R_3 = -a\left[\frac{\Gamma_1^+ z^+}{D^+M^+} - \frac{\Gamma_1^- z^-}{D^-M^-}\right] \Big/ \left[\frac{z^+M_1^+}{M^+} + \frac{z^-M_1^-}{M^-}\right]; \tag{9}$$

$$R_4 = -a\left[\frac{\Gamma_1^+}{D^+M_1^+} + \frac{\Gamma_1^-}{D^-M_1^-}\right] \Big/ \left[\frac{M^+}{z^+M_1^+} + \frac{M^-}{z^-M_1^-}\right], \tag{10}$$

где для цилиндров

$$M^{\pm} = (1 + p) + (1 - p)B^{\pm}, \tag{11}$$

$$M_1^{\pm} = (1 + p) + (1 - p)A^{\pm}, \tag{12}$$

а для сфер

$$M^{\pm} = (1 + p/2) + (1 - p) B^{\pm}, \tag{13}$$

$$M_1^{\pm} = (1 + p/2) + (1 - p) A^{\pm}, \tag{14}$$

$c_0 = c_\infty^{\pm} z^{\pm}$ — нормальная концентрация электролита; $c_\infty^{\pm}$ — концентрации ионов в основном объеме электролита; $z^{\pm}$ и $D^{\pm}$ — валентности и коэффициенты диффузии ионов (рассматривается бинарный электролит). Обозначения $A^{\pm}$ и $B^{\pm}$ расшифрованы в [7] и имеют довольно громоздкий вид. Мы, однако, пренебрежем, так же как в [7], ионоосмотическими поправками в скорости течения. (Эти поправки не изменяют вида интересующей нас зависимости L_{12} от p.) Тогда:

$$A^{\pm} = B^{\pm} = \Gamma_0^{\pm} z^{\pm}/a, \tag{15}$$

$$\Gamma_0^{\pm} = \int_a^\infty \tilde{\gamma}_0^{\pm}(x)\, dx, \tag{16}$$

$$\tilde{\gamma}_0^{\pm} = \gamma_0^{\pm}/c_0; \quad \gamma_0^{\pm} = c_\infty^{\pm} [\exp(\mp z^{\pm} \tilde{\varphi}_{eq}) - 1], \tag{17}$$

$$\Gamma_1^{\pm} = \int_a^\infty \tilde{\gamma}_0^{\pm}(x)(x - a)\, dx; \tag{18}$$

$\tilde{\varphi}_{eq}$ — безразмерный потенциал равновесного ДЭС. Для упрощения рассмотрим симметричный электролит: $z^+ = z^- = z$; $D^+ = D^- = D$. Тогда, как показано в [3],

$$\Gamma_0^{\pm} = \frac{2[\exp(\mp z\tilde{\zeta}/2) - 1]}{z\varkappa}, \tag{19}$$

$$\Gamma_1^{\pm} = \frac{4}{\varkappa^2 z} \ln[(\exp(\mp z\tilde{\zeta}/2) + 1)/2]. \tag{20}$$

Заметим, что

$$\Gamma_0^+ + \Gamma_0^- = \frac{2a}{z} \operatorname{Rel}. \tag{21}$$

Для такого электролита после некоторых преобразований приведенных формул получаем

$$L_{12} = \frac{\varepsilon RT}{6\pi\eta F} \frac{1}{F_{\text{с, ц}}} \left[\frac{3}{2}\tilde{\zeta} - 6 \frac{\frac{2}{z} \operatorname{sh}(z\tilde{\zeta}/2) \ln \operatorname{ch}(z\tilde{\zeta}/4) + \tilde{\zeta} \operatorname{sh}^2(z\tilde{\zeta}/4)}{\varkappa a F_{\text{с, ц}} + 8 \operatorname{sh}^2(z\tilde{\zeta}/4)} \right], \tag{22}$$

где введены обозначения для структурных коэффициентов электрического сопротивления для сферических ($F_{\text{с}}$) и цилиндрических ($F_{\text{ц}}$) частиц:

$$F_{\text{с}} = \frac{1 + p/2}{1 - p}; \qquad F_{\text{ц}} = \frac{1 + p}{1 - p}. \tag{23}$$

Эти коэффициенты могут быть получены без использования ячеечной модели [8]. Интересно, что в выражение для L_{12} зависимость от p вошла лишь в виде коэффициента $F_{\text{с, ц}}$. Этот факт позволяет предположить, что формула (22) может быть обобщена путем выбора соответствующего F для частиц произвольной формы.

Выражения для электропроводности дисперсии сферических ($L_{22}^{\text{с}}$) и цилиндрических ($L_{22}^{\text{ц}}$) частиц при $\varkappa a \gg 1$ выведены в [7, 9]. Выпишем их в удобном для нас виде:

$$L_{22}^{\text{с}} = K \frac{(1-p)(1+p/2)+(2+p/2+2p^2)\,\text{Rel}}{(1+p/2)^2+(1-p)(2+p)\,\text{Rel}}, \tag{24}$$

$$L_{22}^{\text{ц}} = K \frac{(1-p)(1+p)+2(1+p^2)\,\text{Rel}}{(1+p)^2+2\,\text{Rel}\,(1-p^2)}. \tag{25}$$

Теперь запишем выражение для электрофоретической подвижности:

$$\tilde{u}_{ef}^{\text{с}} = \frac{3}{2}\tilde{\zeta}\frac{(1-p)(1+p/2)+2(1-p)^2\,\text{Rel}}{(1-p)(1+p/2)+(2+p/2+2p^2)\,\text{Rel}} \times$$
$$\times \left[1-\frac{4}{\tilde{\zeta}}\frac{(2/z)\,\text{sh}\,(z\tilde{\zeta}/2)\ln\text{ch}\,(z\tilde{\zeta}/4)+\tilde{\zeta}\,\text{sh}^2\,(z\tilde{\zeta}/4)}{\varkappa a\,(1+p/2)/(1-p)+8\,\text{sh}^2\,(z\tilde{\zeta}/4)}\right], \tag{26}$$

$$\tilde{u}_{ef}^{\text{ц}} = \frac{3}{2}\tilde{\zeta}\frac{(1-p^2)+2\,\text{Rel}\,(1-p)^2}{(1-p^2)+2\,\text{Rel}\,(1+p^2)} \times$$
$$\times \left[1-\frac{4}{\tilde{\zeta}}\frac{(2/z)\,\text{sh}\,(z\tilde{\zeta}/2)\ln\text{ch}\,(z\tilde{\zeta}/4)+\tilde{\zeta}\,\text{sh}^2\,(z\tilde{\zeta}/4)}{\varkappa a\,(1+p)/(1-p)+8\,\text{sh}^2\,(z\tilde{\zeta}/4)}\right]. \tag{27}$$

4. Проанализируем полученные для $\tilde{u}_{ef}$ выражения (26) и (27). В предельном случае одной частицы ($p = 0$) формулы для $\tilde{u}_{ef}^{\text{с, ц}}$ сводятся к одной:

$$\tilde{u}_{ef} = \frac{3}{2}\tilde{\zeta}\left[1-\frac{4}{\tilde{\zeta}}\frac{(2/z)\,\text{sh}\,(z\tilde{\zeta}/2)\ln\text{ch}\,(z\tilde{\zeta}/4)+\tilde{\zeta}\,\text{sh}^2\,(z\tilde{\zeta}/4)}{\varkappa a+8\,\text{sh}^2\,(z\tilde{\zeta}/4)}\right], \tag{28}$$

которая, как и следовало ожидать, совпадает с формулой Духина—Семенихина [3].

Предельное значение (28) при $\tilde{\zeta} \to \infty$ равно $3 \ln 2/z$; для произвольного же p, как следует из (26), (27),

$$\lim_{\tilde{\zeta}\to\infty} \tilde{u}_{ef}^{\text{с}} = \frac{3\ln 2}{z}\frac{2(1-p)^2}{(2+p/2+2p^2)}, \tag{29}$$

$$\lim_{\tilde{\zeta}\to\infty} \tilde{u}_{ef}^{\text{ц}} = \frac{3\ln 2}{z}\frac{(1-p)^2}{1+p^2}, \tag{30}$$

т. е. с увеличением p предельное значение $\tilde{u}_{ef}$ убывает. Это и понятно, так как конечность $\tilde{u}_{ef}$ при $\zeta \to \infty$ связана с наличием концентрационной поляризации частиц. При бесконечно большой поверхностной проводимости тангенциальная составляющая электрического поля у поверхности частицы в области ДЭС обращается в нуль, и лишь наличие перепада концентрации ионов за пре-

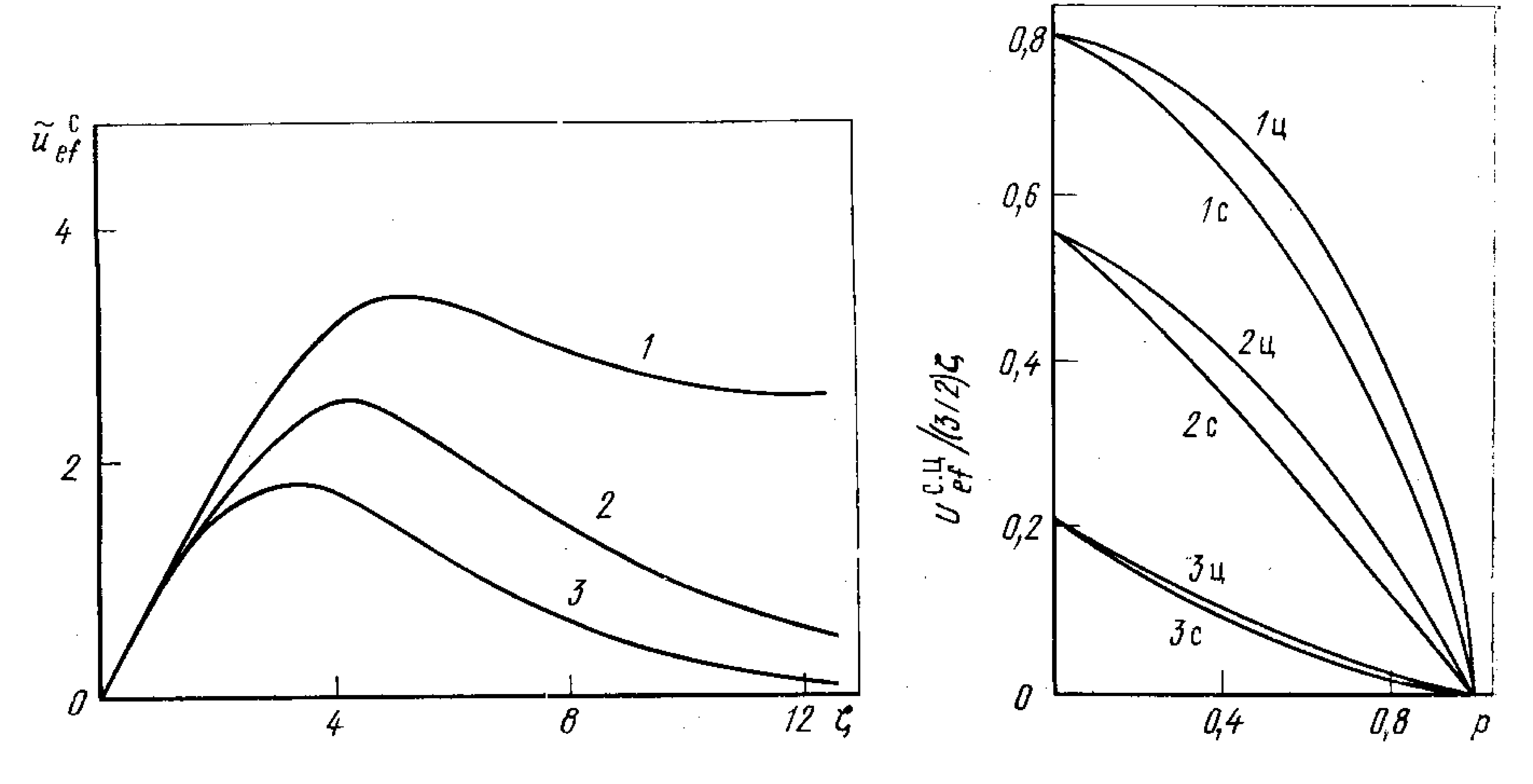


Рис. 1. Зависимость $\tilde{u}_{ef}$ от ζ при $P = 0$ (кривая *1*), 0,3 (кривая *2*) и 0,7 (кривая *3*) для системы сферических частиц

Рис. 2. Сравнение $\tilde{u}_{ef}$ для сферических (кривые *1*с — *3*с) и цилиндрических (кривые *1*ц—*3*ц) частиц

делами ДЭС и связанного с этим концентрационного дипольного момента не позволяет скорости электрофореза также обратиться в нуль. Увеличение же объемной доли, как отмечалось в [9], приводит к уменьшению концентрационной поляризации, а значит, к уменьшению предельного значения $\tilde{u}_{ef}$, что видно из рис. 1.

Для ответа на вопрос, начиная с каких объемных долей следует переходить от формулы Духина—Семенихина к более сложным формулам (26), (27), также обратимся к рис. 1. Как видно из рисунка, при $\varkappa a = 30$ и $|\tilde{\zeta}| \geqslant 3$ влияние взаимодействия частиц на величину $\tilde{u}_{ef}$ существенно; при бóльших $\varkappa a$ формула (28) справедлива, очевидно, для бóльших $|\tilde{\zeta}|$.

Отметим еще раз тот факт, что формула Духина—Семенихина справедлива как для сферических, так и для цилиндрических частиц. Формулы же (26), (27) говорят о том, что в концентрированной дисперсной системе $\tilde{u}_{ef}$ зависит не только от объемной доли, но и от формы частиц. В частности, для фиксированных значений p, $\tilde{\zeta}$, $\varkappa a$ всегда $|\tilde{u}_{ef}^{ц}| \geqslant |\tilde{u}_{ef}^{с}|$, т. е. $\tilde{u}_{ef}^{ц}$ отличается от предела Смолуховского меньше, чем $\tilde{u}_{ef}^{с}$. Этот факт связан с тем, что при одинаковом радиусе a средняя кривизна цилиндрической поверхности меньше кривизны сферической поверхности, а потому поляризация ДЭС в первом случае сказывается меньше, чем во втором. Однако, как видно из рис. 2, величины $\tilde{u}_{ef}^{ц}$ и $\tilde{u}_{ef}^{с}$ все же достаточно близки при одинаковых значениях параметров.

Известно много попыток усовершенствования формулы Смолуховского с целью учета в ней поверхностной проводимости частиц. Одной из таких попыток [8] была замена электропроводно-

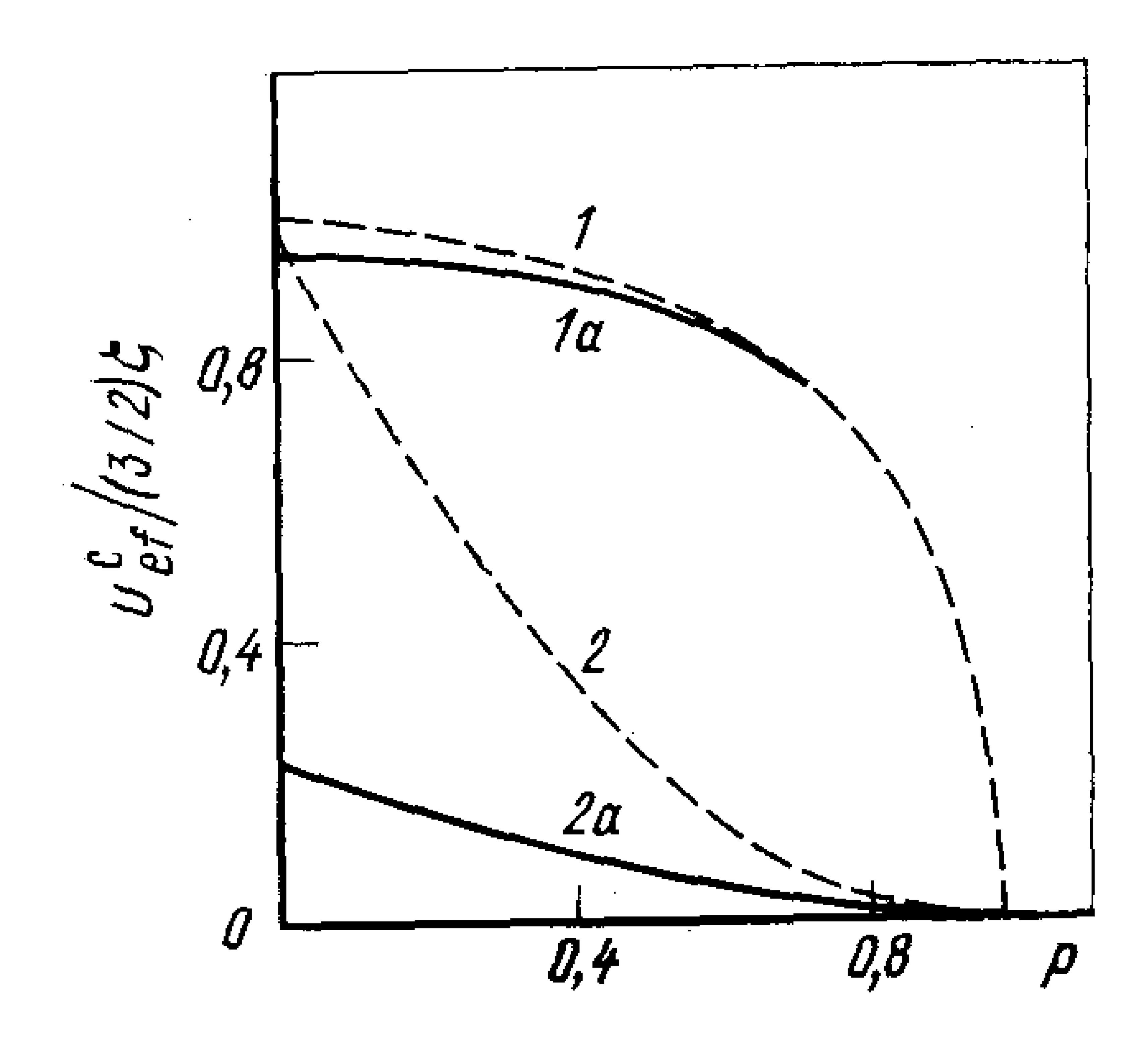


Рис. 3. Сравнение $\tilde{u}^c_{ef}$, полученной ячеечным методом (кривые 1а, 2а), с $\tilde{u}^{c*}_{ef}$, вычисленной по формуле (35) (кривые 1, 2)

1,1а — $\varkappa a = 30$, $\zeta = 2$, Rel $\approx 0{,}04$; 2,2а — $\varkappa a = 30$, $\zeta = 10$, Rel ≈ 5

сти электролита K в формуле Смолуховского для электроосмотического переноса

$$P^{\text{см}} = \frac{I_1}{I_2} = -\frac{\varepsilon\tilde{\zeta}}{4\pi\eta K} \qquad (31)$$

на электропроводность электролита в порах дисперсной системы K_p, которую Бриггс (см. [8]) предложил определять по формуле

$$K_p = \frac{KR_{c\to\infty}}{R}, \qquad (32)$$

где R — электрическое сопротивление дисперсной системы; $R|_{c\to\infty}$ — значение R при бесконечно тонком ДЭС.

В наших обозначениях

$$K_p = K\frac{L_{22}}{L_{22}|_{\text{Rel}=0}}. \qquad (33)$$

Тогда усовершенствованное выражение для электроосмотического переноса будет иметь вид:

$$P^{\text{см}*} = -\frac{\varepsilon\zeta}{4\pi\eta K_p} = -\frac{\varepsilon\zeta}{4\pi\eta K}\frac{1}{L_{22}F}, \qquad (34)$$

а

$$\tilde{u}^{c*}_{ef} = \frac{3}{2}\tilde{\zeta}\,\frac{(1-p)(1+p/2)+(1-p)^2\,\text{Rel}}{(1-p^2)+(2+p/2+2p^2)\,\text{Rel}}, \qquad (35)$$

$$\tilde{u}^{\text{ц}*}_{ef} = \frac{3}{2}\tilde{\zeta}\,\frac{(1-p^2)+2\,\text{Rel}\,(1-p)^2}{(1-p^2)+2\,\text{Rel}\,(1+p^2)}. \qquad (36)$$

Описанный выше способ определения $\tilde{u}^*_{ef}$ является непоследовательным, так как он учитывает наличие поверхностной проводимости, оставляя без внимания неразрывно связанное с ней явление концентрационной поляризации.

Сравнение $\tilde{u}^c_{ef}$ с $\tilde{u}^{c*}_{ef}$, проведенное на рис. 3, показывает, что при малых p, когда концентрационная поляризация велика, величины $\tilde{u}^c_{ef}$ и $\tilde{u}^{c*}_{cf}$ сильно различаются, при увеличении же p концентрационная поляризация убывает, а указанные величины сближаются.

Отметим в заключение, что полученная зависимость кинетического коэффициента L_{12} от F, ζ и $\varkappa a$ может быть использована для восстановления значения электрокинетического потенциала ζ по определенным в комплексных электроповерхностных исследованиях электропроводности дисперсной системы $K_d = L_{22}$ и электрофоретической подвижности u_{ef}. Для сферических и цилиндрических частиц значение структурного параметра F может

быть определено экспериментально и вычислено по формулам (23). Для систем дисперсных частиц иной формы (или диафрагм) F определяется экспериментально или вычисляется по формуле Фрике (см. [8]).

Институт коллоидной химии и химии воды АН УССР им. А. В. Думанского, Киев

ЛИТЕРАТУРА

1. *Zong Richard P., Ross S.* The effects of the overlap of double layers on electrophoretic mobilities of polydisperse suspensions.— J. Colloid and Interface Sci., 1968, vol. 26, N 3, p. 434—445.
2. *Алексеев О. Л.* Исследование электроосмоса в высокодисперсных системах.— В кн.: Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. Киев: Наук. думка, 1975, с. 16—33.
3. *Духин С. С., Дерягин Б. В.* Электрофорез. М.: Наука, 1976. 328 с.
4. *Хапель Д., Бреннер Г.* Гидродинамика при малых числах Рейнольдса. М.: Мир, 1976. 680 с.
5. *Шилов В. Н., Жарких Н. И., Борковская Ю. Б.* Теория неравновесных электроповерхностных явлений в концентрированных дисперсных системах. I. Применение метода термодинамики необратимых процессов к ячеечной модели концентрированной дисперсии.— Коллоид. журн., 1981, т. 43, № 3, с. 540—546.
6. *Жарких Н. И., Шилов В. Н.* Теория коллективного электрофореза сферических частиц в приближении Генри.— Коллоид. журн., 1981, т. 43, № 6, с. 1061—1067.
7. *Жарких Н. И., Борковская Ю. Б.* Теория неравновесных электроповерхностных явлений в концентрированных дисперсных системах. II. Расчет кинетических коэффициентов в системе цилиндрических частиц с тонким двойным слоем.— Коллоид. журн., 1981, т. 43, № 4, с. 652—659.
8. *Духин С. С.* Электропроводность и электрокинетические свойства дисперсных систем. Киев: Наук. думка, 1975. 245 с.
9. *Борковская Ю. Б., Жарких Н. И., Дудкина Л. М.* Электропроводность концентрированных дисперсных систем в приближении тонкого двойного слоя.— Коллоид. журн., 1982, т. 44, № 4, с. 645—653.

УДК 541.183:537

ЗАВИСИМОСТЬ ζ-ПОТЕНЦИАЛА ЧАСТИЦ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ И АМОРФНОЙ МОДИФИКАЦИЙ SiO_2 ОТ ВРЕМЕНИ ИХ НАХОЖДЕНИЯ В РАСТВОРЕ

Ю. М. Чернобережский, Е. В. Голикова. Е. В. Малкес, В. И. Кучук, Я. Л. Шайович

Строение двойного электрического слоя (ДЭС) на границе раздела твердое тело—раствор, и в частности окисел—раствор, привлекает внимание многих исследователей. Это связано с тем, что до сих пор остаются невыясненными вопросы соотношения потенциалов ДЭС, возможность и условия образования ионопроницаемого (или гель-) слоя на поверхности твердого тела, протяжен-